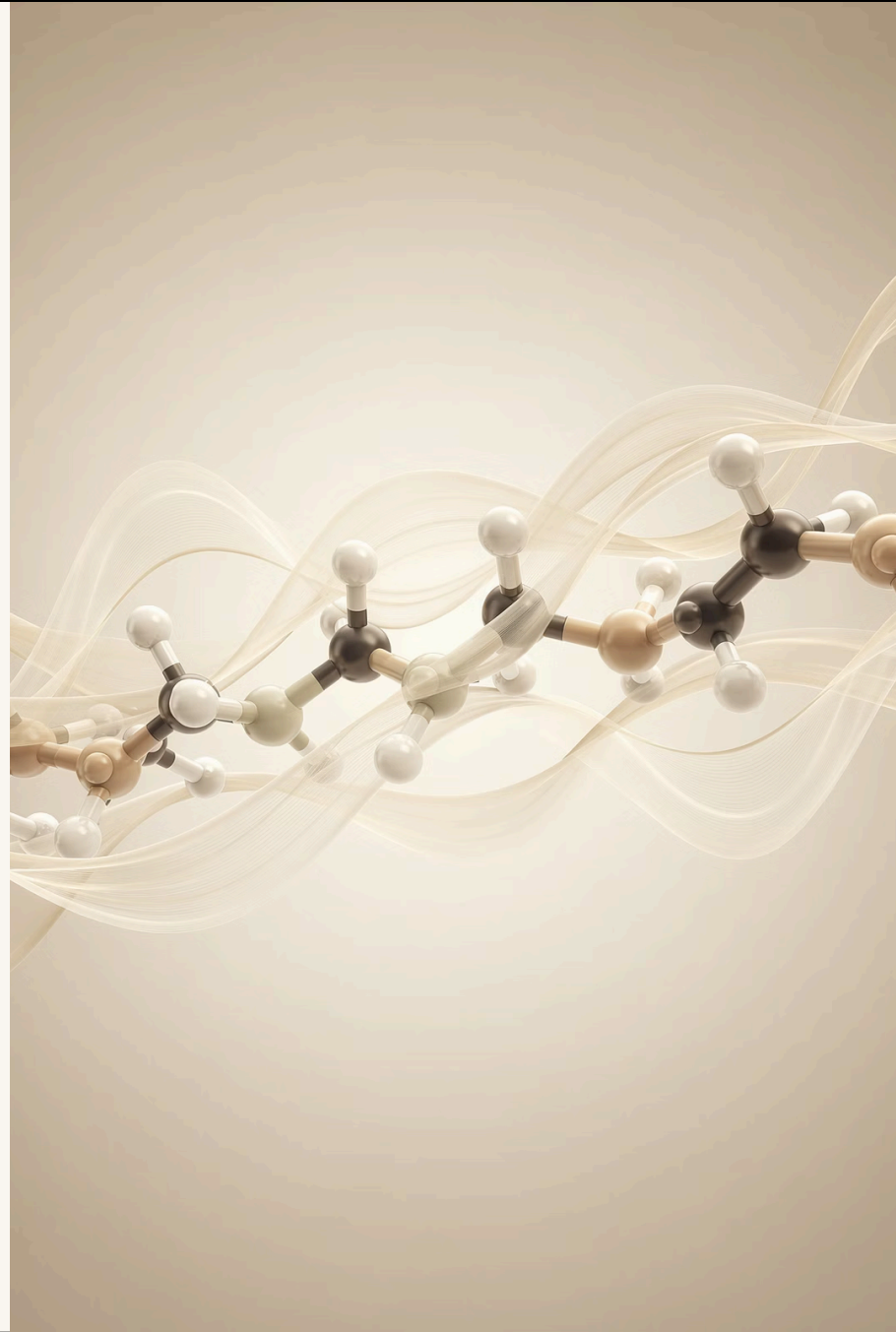
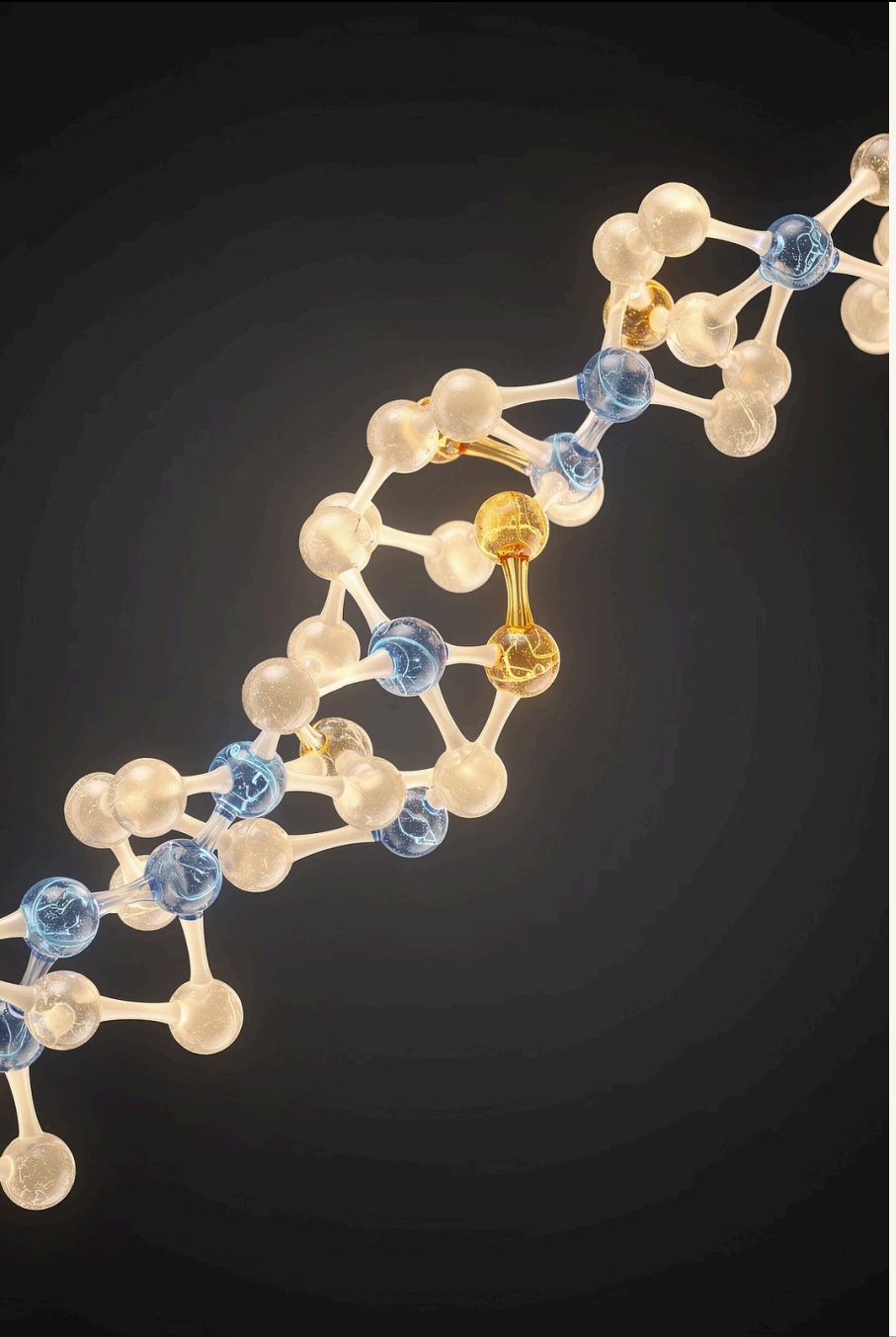
Konjuge Dienlere Elektrofilik Katılma

Ders Sunumu

TERADİGMA





Konjuge Dien Nedir?

Yapısında tek ve çift bağlar sırayla dizilen sistemler: C=C–C=C

İzole Çift Bağlar

Elektronlar belirli karbonlar arasında sıkışıp kalır

Konjuge Sistem

p-orbitalleri (elektron bulutları) yan yana örtüşür

Delokalizasyon

Elektronlar molekül boyunca serbestçe akabilir

> Sanki duvarları kaldırılmış odalarda elektronlar geniş bir salonda serbestçe dolaşmaktadır.

Delokalizasyon Ne Kazandırır?

> Görme olayını sağlayan retinal molekülü ve bitkilere rengini veren pigmentler bu "elektronik otobanlar" sayesinde ışık enerjisini yakalayabilir.

1 Birleşik Elektron Bulutu

Tüm molekülü saran tek parça bir elektron bulutu oluşturulur

2 Rezonans Enerjisi

Bu yapı moleküle "rezonans enerjisi" adı verilen ekstra kararlılık kazandırır

3 Anlık İletim

Molekülün bir ucundaki elektriksel değişim anında diğer uca iletilir

Reaksiyonun İlk Adımı: Proton Bağlanması

HBr gibi bir asit, 1,3-bütadiene yaklaştığında ne olur?

Proton Çekilmesi

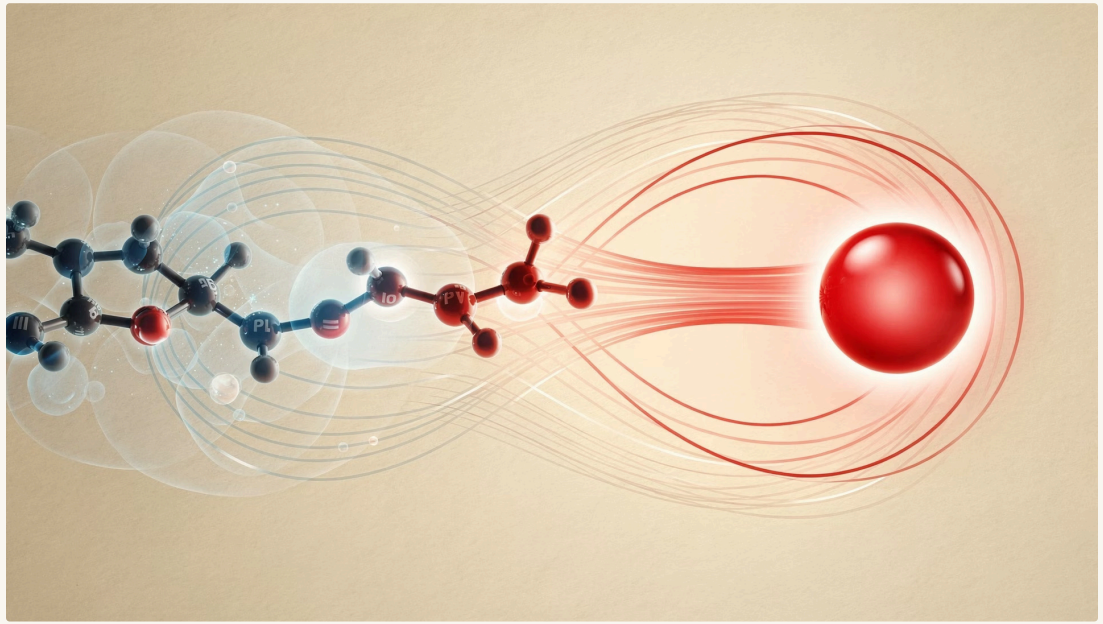
H^+ (proton), elektron bulutu tarafından mıknatıs gibi çekilir

C1′e Bağlanma

Proton, uç karbona (C1) bağlanır — termodinamik ve kinetik açıdan en elverişli seçenek

Karbokasyon Oluşumu

C1′e bağlanmayla molekülün geri kalanında pozitif yüklü bir merkez oluşur



> Proton rastgele içteki bir karbona bağlansaydı, son derece kararsız bir yapı oluşur ve molekül çökerdi.

Allilik Karbokasyon: Yük Paylaşımı

Yük Dağılımı

Pozitif yük tek bir karbonda hapsolmaz; C2 ve C4 arasında paylaştırılır

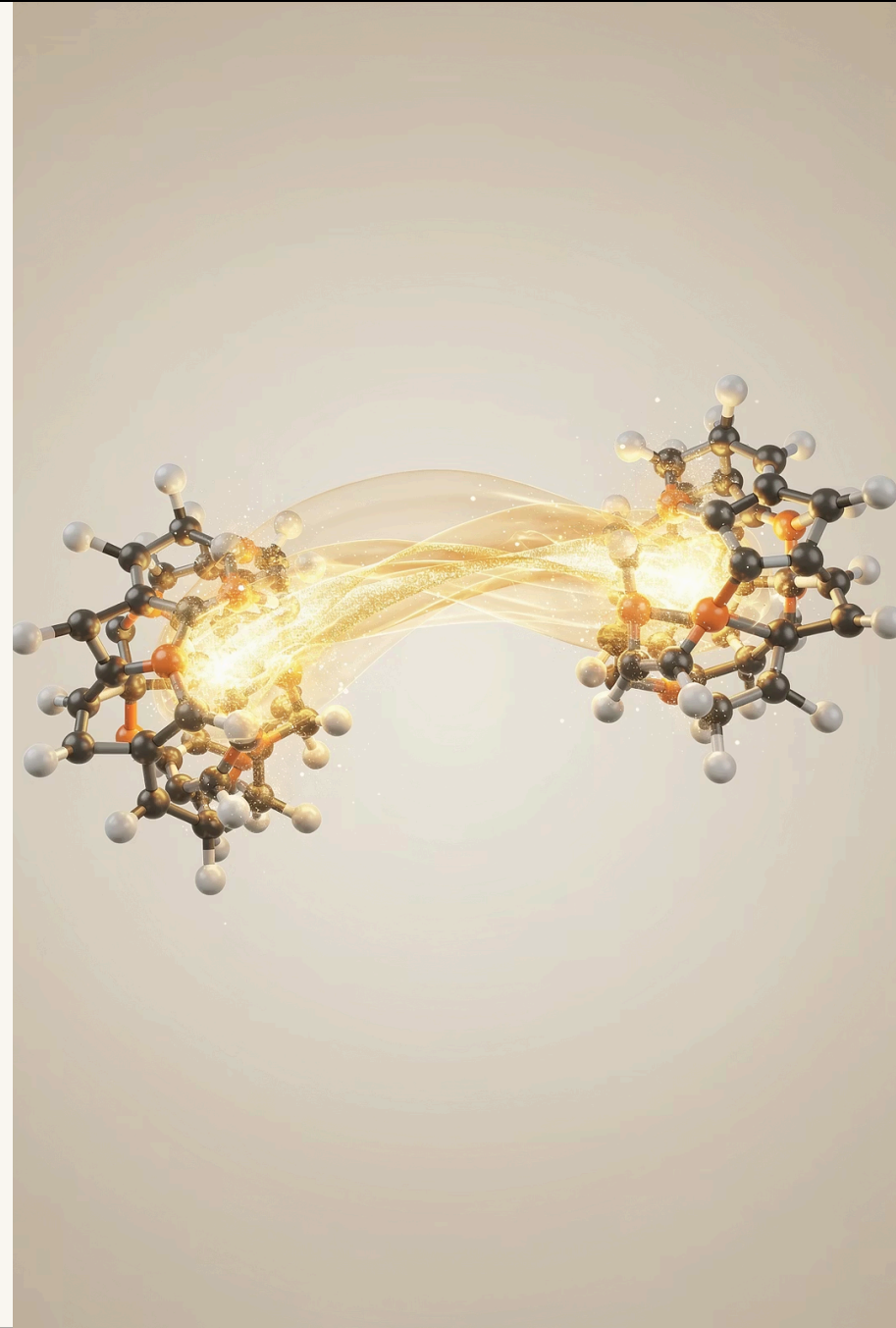
Rezonans Stabilizasyonu

Bu yük dağılımına **rezonans stabilizasyonu** denir

Hibrit Yapı

Gerçek yapı ne yalnızca C2′de ne de yalnızca C4′te yüklüdür — ikisinin mükemmel bir karışımıdır

> Ağır bir yükü tek kişi taşısa ezer; ama birkaç kişi elden ele paylaşsa hafifler. Allilik sistemde yük tam böyle hafifletilir.



Yol Ayrımı: İki Farklı Ürün

Oluşan karbokasyon, Br^- iyonunu iki ayrı karbondan kabul edebilir:

1,2-Katılması

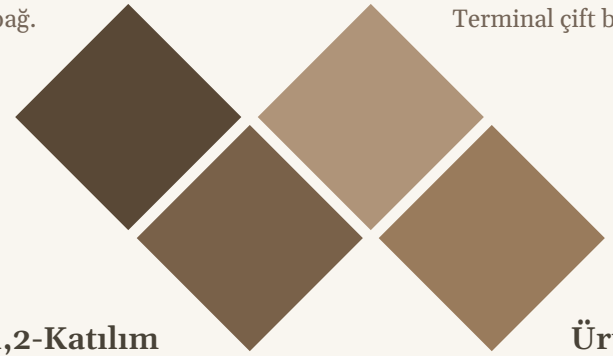
Br^-, C2′ye bağlanır; çift bağ uçta kalır → **3-bromo-1-büten** oluşur

1,4-Katılması

Br^-, C4′e bağlanır; çift bağ molekülün merkezine (C2–C3 arası) taşınır → **1-bromo-2-büten** oluşur

1,4-Katılım
Br^- C4′e bağlanır; içte çift bağ.

Ürün: 3-bromo-1-büten
Terminal çift bağlı 1,2-ürün.



1,2-Katılım
Br^- C2′ye bağlanır; uçta çift bağ.

Ürün: 1,4-izomer
İç çift bağlı 1,4-ürün.

> Hangi kapıdan girildiği, tesadüfe değil; ortamın sıcaklığına göre belirlenmiş fiziksel yasalara bağlıdır.

Kinetik Kontrol: Soğukta Hız Kazanır (–80 °C)

→ Sınırlı Enerji

Düşük sıcaklıkta moleküllerin enerjisi çok sınırlıdır; sadece düşük aktivasyon enerjili yolu aşabilirler

→ Yakınlık Etkisi

Br^- iyonu, HBr'nin ayrışmasının hemen ardından C2'ye fiziksel olarak çok yakındır

→ Geri Dönüşsüz Birikim

Soğukta oluşan bağ kırılamaz; 1,2-ürünü geri dönüşsüz birikir

80%

1,2-Ürünü

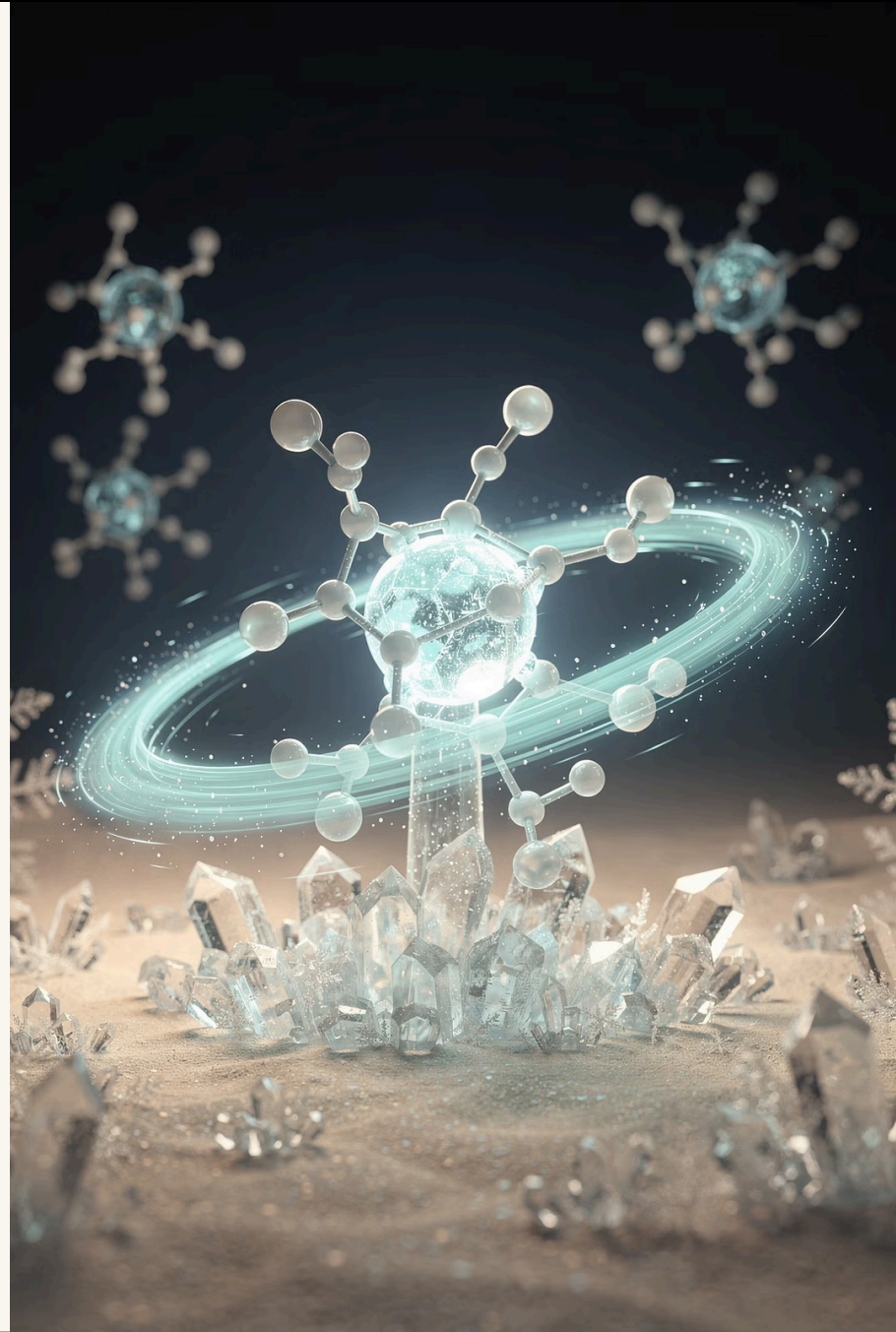
–80 °C'de baskın ürün

20%

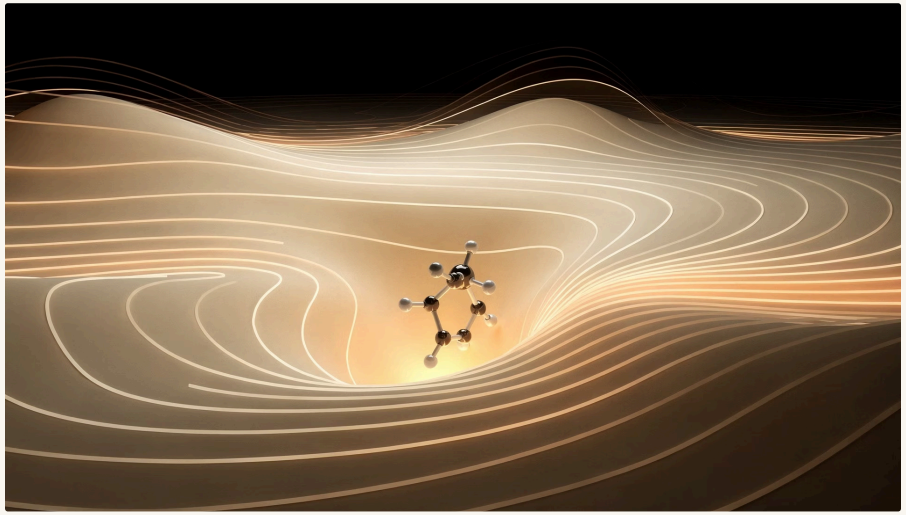
1,4-Ürünü

–80 °C'de azınlık ürünü

> Acelesi olan biri kalitesine bakmaksızın önüne çıkan ilk aleti alır — sistem de en kolay ulaşılabilir ürüne yönlendirilir.



Termodinamik Kontrol: Sıcakta Kararlılık Kazanır (+40 °C)



Tersinir Reaksiyon

Yüksek sıcaklıkta oluşan ürünler tekrar parçalanıp karbokasyona dönebilir; reaksiyon tersinir hale gelir

Kararlılık Belirleyici

Belirleyici faktör artık hız değil, **kararlılıktır**

Merkezi Çift Bağ

1,4-ürününde çift bağ molekülün merkezindedir; her iki yandan karbon gruplarıyla desteklenir (Zaitsev Kuralı ve hiperkonjugasyon)

85%

1,4-Ürünü

+40 °C'de baskın ürün

15%

1,2-Ürünü

+40 °C'de azınlık ürünü

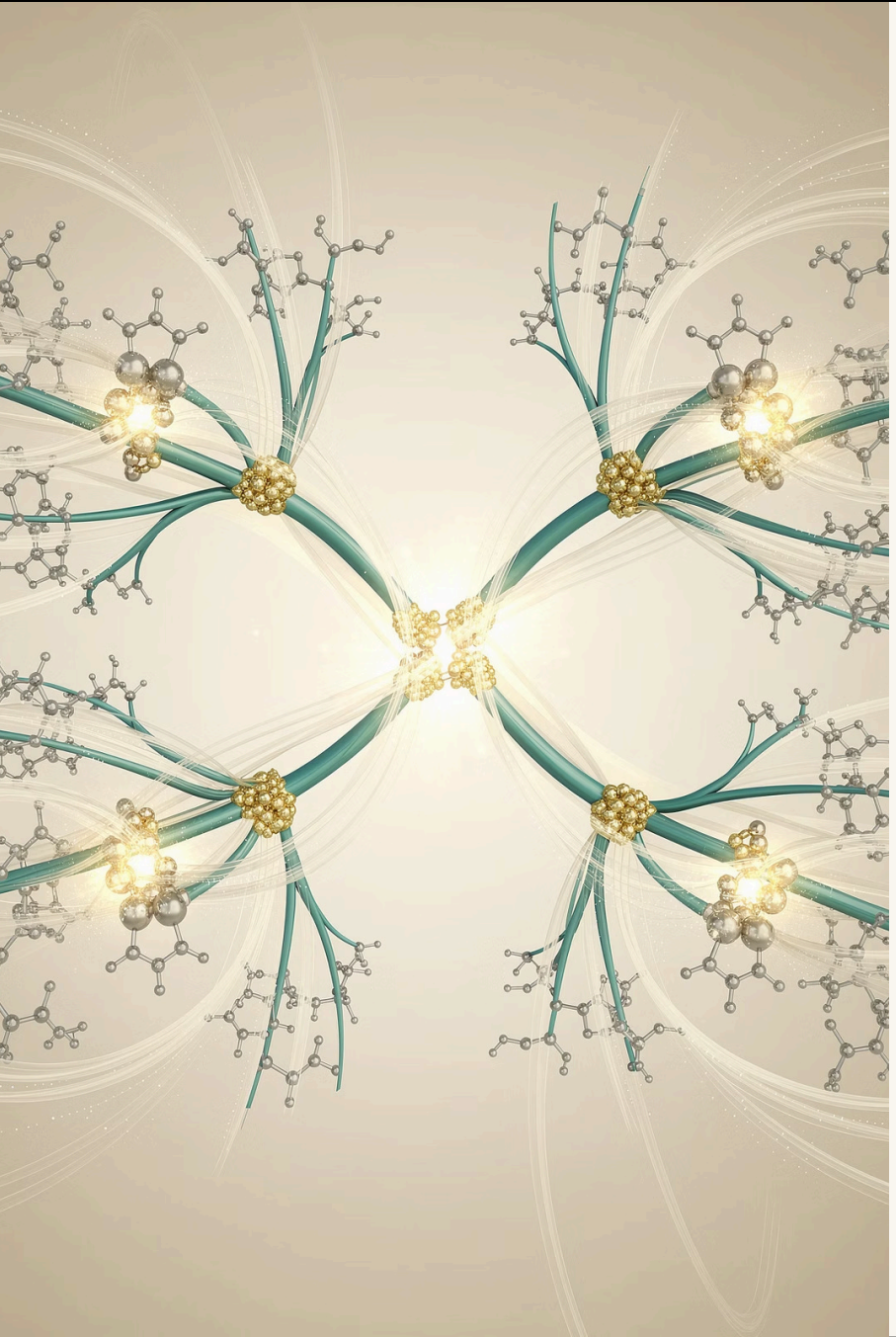
> Dağcı zirveye çıktıktan sonra iki vadiden daha derin ve güvenli olanına iner — oraya inmesi uzun sürer ama bir kez inince güvendedir.

Bir Karşılaştırma: Kinetik mi, Termodinamik mi?

Parametre	1,2-Ürünü (Kinetik)	1,4-Ürünü (Termodinamik)
Oluşum hızı	Çok hızlı	Daha yavaş
Kararlılık	Daha az (mono-sübstitüye)	Daha fazla (di-sübstitüye)
Geri dönüşüm	Soğukta geri dönüşsüz	Sıcakta geri dönüşlü
Baskın olduğu sıcaklık	−80 °C	+40 °C ve üzeri

Kinetik ürün: Hız kazanır, soğukta baskındır, geri dönüşsüz birikir.

Termodinamik ürün: Kararlılık kazanır, sıcakta baskındır, daha kararlı yapıdır.



Modern Bulgular: Dinamik Etkiler ve Katalizörler

Bilgisayar Simülasyonları (DFT)

Bazı sistemlerde reaksiyon yolunun ikiye ayrıldığını (bifurkasyon) ortaya koymuştur; o andaki atomik titreşim (momentum) ürünü belirler

Çözücü Molekülleri

Reaksiyona giren maddeleri belirli bir pozisyonda tutarak sürece aktif katılır — pasif bir izleyici değildir

Metal Katalizörler

Cu, Pd, Ni gibi metallerle tasarlanan katalizörler, normalde oluşması zor olan ürünü %99 saflıkta elde ettirir

> Maddenin uygun bir "kalıp" ve "rehberle" istenilen her şekle sokulabilmesi, onun başıboş olmadığını gösterir.

Kauçuk Ağacındaki Biyolojik Rafineri

Hevea brasiliensis (Kauçuk ağacı), gövdesindeki süt borularında (laticifers) lateks üretir.

> İzopren bir hamurdur; kauçuk ise o hamurla yapılan sanattır. Aradaki farkı yaratan, hammadde değil; onu şekillendiren tasarımdır.

Hammadde: İzopren

Lateksin hammaddesi izopren (C_5H_8) adlı 5 karbonlu, uçucu bir sıvıdır

Kontrolsüz Polimerizasyon

Kendi haline bırakılan izopren bozulur ya da düzensiz, yapışkan bir zife dönüşür

Rubber Transferase Enzimi

Ağacın hücresindeki **Rubber Transferase (Kauçuk Transferaz)** enzimi aynı hammaddeyi bambaşka bir şeye dönüştürür

Enzimin Hassas Seçimi: Cis-1,4

Kauçuk Transferaz enzimi izopreni bağlarken iki kritik seçim yapar:

1,4-Pozisyonundan Bağlama

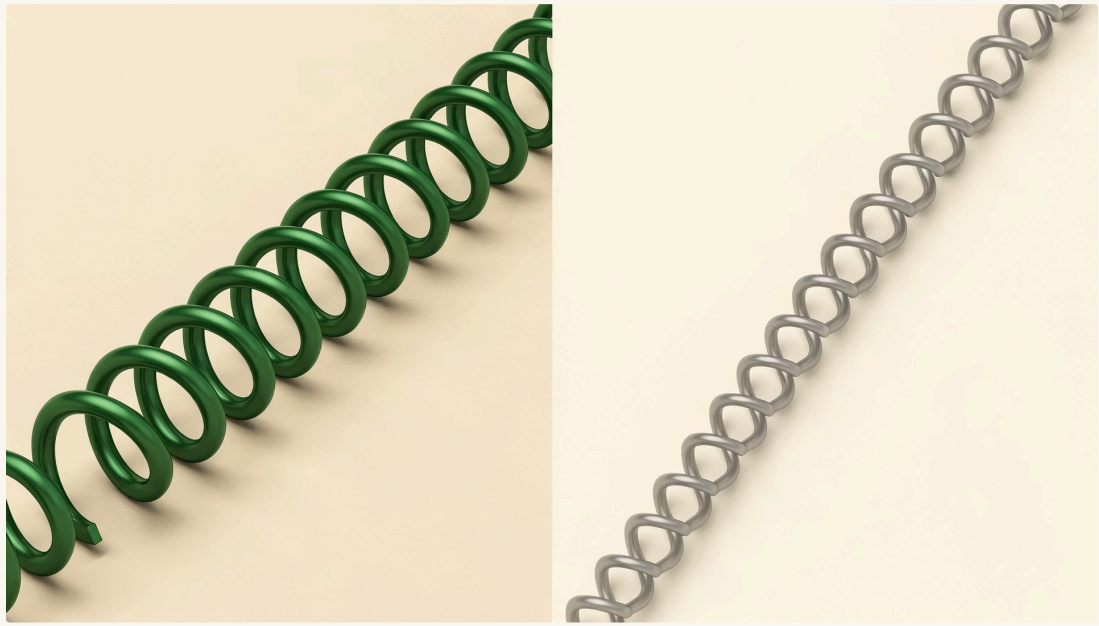
İzoprenleri yalnızca **1,4-pozisyonundan** birbirine ekler

Cis Düzeni

Bağların tamamının **cis** (aynı yönde) olmasını sağlar — istisnasız

Kıvrımlı Zincir

Cis düzeni, polimer zincirinin düz değil kıvrımlı (yay gibi) bükülmesine neden olur; bu yapı kauçuğa esneklik kazandırır



⚠ Eğer enzim "trans" bağlasaydı ortaya çıkan madde "Gutta-Percha" olurdu — esnek olmayan, tahta benzeri, kırılgan bir yapı.

Sentetik Kauçuk Neden Yetersiz Kalır?

Nobel ödüllü Ziegler-Natta katalizörleriyle sentetik poliizopren %98 cis-1,4 düzeninde üretilebilmektedir.

Uçak Lastiklerinde Doğal Kauçuk

Buna rağmen uçak lastiklerinde hâlâ %100 doğal kauçuk veya yüksek oranlı doğal karışımlar kullanılmaktadır

Mikro Bileşenler

Kauçuk ağacı izoprenleri birbirine eklerken aralarına proteinler, yağ asitleri ve fosfolipidler de yerleştirir

Nanokompozit Malzeme

Bu "mikro bileşenler" kauçuğu bir nanokompozit malzemeye dönüştürür; sentetikler bu yırtılma direncini ve ısı dayanımını taklit edememektedir

Terpen Sentazlar: Koku ve Şifanın Kimyası

Limon kokusu (limonen), çam esintisi (pinen), gül ıtrı (geraniol) hepsi aynı temel yapı taşı olan izopren birimlerinden oluşturulur.

Terpen Sentaz Enzimleri

Reaktif bir karbokasyon oluşturur; sonra onu büker, halkalaştırır veya oksijen ekler

Çeşitli Ürünler

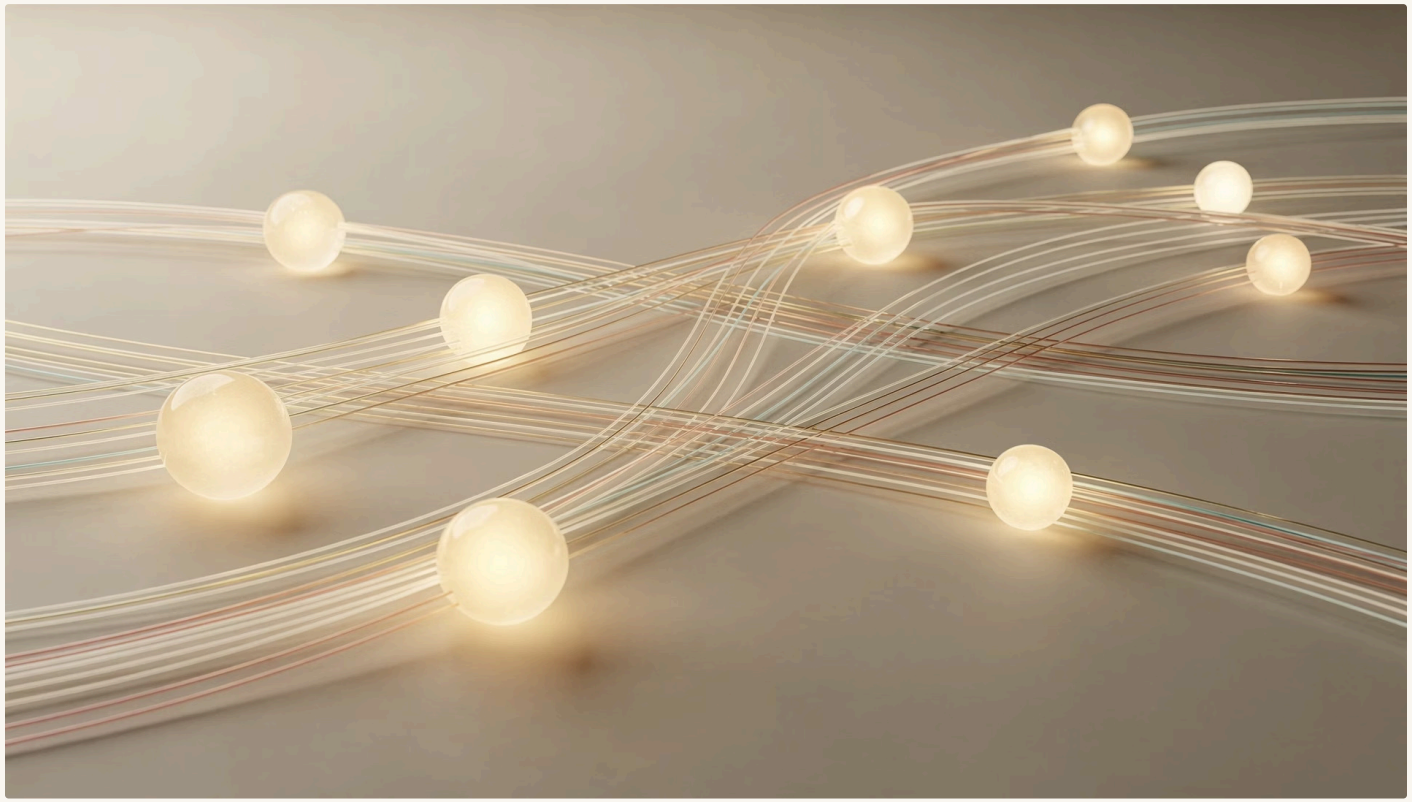
Aynı hammaddeden A vitamini, taksol (kanser ilacı) ve böcek kovucu savunma kimyasalları üretilir

Çeşitlilik Fırçası

Allilik karbokasyonun "kararsızlığı" enzimlerin elinde bir çeşitlilik fırçasına dönüşür

> Kararsızlık bir eksiklik değil; çok yönlü ve sanatlı bir yaratılışın hammaddesidir.

Atomlar Karar Verebilir mi?



Kimya metinlerinde "molekül kararlı hali tercih eder", "sistem dengeye ulaşmak ister" gibi ifadeler kullanılır. Gerçekte ise:

> Atomlar, görünmez raylar üzerinde hareket eden vagonlar gibidir; rayları döşeyen kendi iradelerinden değil, onları kuşatan kanunlardan kaynaklanmaktadır.

Bilinç Yok

Karbon, brom veya hidrojen atomlarının aklı, şuuru veya geleceği öngörme yetisi yoktur

İç Muhasebe Yok

Atomlar, "soğukta kinetik, sıcakta termodinamik ürünü seçeyim" diye bir iç muhasebe yapamaz

Kanunların Sonucu

Gözlemlenen "seçim" görünümü, atomlara yerleştirilmiş Termodinamik ve Kinetik Yasaların bir sonucudur

Nizam mı, Tesadüf mü?

İzopreni asit katalizörüyle rastgele polimerleştirdiğinizde elde edilen, cis ve trans bağların dağınık dizildiği zift veya reçinedir.

Rastgele Polimerizasyon

Asit katalizörüyle elde edilen: cis ve trans bağların dağınık dizildiği zift veya reçine

Rubber Transferase ile

Aynı hammadde, enzimle %100 cis-1,4 düzeninde mükemmel bir polimere dönüştürülür

Mühendislik Bilgisi

Bu bilgi, atomdan veya enzimden değil; o atoma görev yükleyen ve o enzimi bir "tezgah" olarak tasarlayan sonsuz bir ilim ve kudret sahibinden kaynaklanmaktadır

> Enzim burada bir yaratıcı değil, tasarlanmış bir sebeptir.

Dersin Özeti

Konjuge dienlere elektrofilik katılma, maddeye nakşedilen hassas bir nizamı gözler önüne serer:

Elektronik Mimari

Delokalizasyon, konjuge sistemlere reaktivite ve kararlılık kazandırır

Mekanizma

Protonasyon → allilik karbokasyon → 1,2 veya 1,4 ürünü

Sıcaklık Kontrolü

−80 °C kinetik ürünü (hız), +40 °C termodinamik ürünü (kararlılık) yönlendirilir

Biyolojik Tezahür

Kauçuk Transferaz ve Terpen Sentaz enzimleri aynı prensibi kusursuz biçimde işletir

Tefekkür Boyutu

Şuursuz atomların ortam koşullarına göre şaşmaz bir isabetle hareket etmesi, onlara yerleştirilmiş kanunların ve o kanunları koyanın delilidir